

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3922233 A 1

21 Aktenzeichen: P 39 22 233.0  
22 Anmeldetag: 6. 7. 89  
43 Offenlegungstag: 17. 1. 91

51 Int. Cl. 5:  
C23 C 16/48  
C 23 C 16/18  
C 23 C 30/00  
H 05 K 3/10  
B 23 K 26/00  
// H05K 1/03,  
C07F 3/06,3/08,7/24,  
15/00

DE 3922233 A 1

71 Anmelder:

Link, Günter, 3380 Goslar, DE; Mordike, Barry Leslie,  
Prof. Dr., 3380 Osterode, DE; Burchards, Hans Dieter,  
Dr., 3392 Clausthal-Zellerfeld, DE

72 Erfinder:

gleich Anmelder

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Abscheidung von Metallen aus metallorganischen Verbindungen mittels Photonenstrahlung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abscheidung von Metallen aus metallorganischen Verbindungen. Die Ausgangsstoffe besitzen Ionenstruktur und besitzen als Feststoff hohe elektrische Widerstände mit Isolatoreigenschaften. Durch Belichtung der Schichten mit Photonenstrahlung entstehen elektrische Leiterbahnen, die je nach Metall und Arbeitsbedingungen über einen weiten Bereich beeinflussbar sind.

Der Laser erlaubt die lokalbegrenzte und gezielte Belichtung dieser metallorganischen Schichten. Verlauf und Aussehen, wie Dicke und Breite der Leiterbahnen sind durch die Laserparameter einstellbar.

DE 3922233 A 1

## Beschreibung

H. Suhr beschreibt in "Plasmasynthesen und Beschichtungen mit organischen und metallorganischen Verbindungen", Metalloberfläche 42 (1988), 10, 467—472, die Anwendung von Plasmen nach dem PECVD-Prozeß.

5 Auch das fotolytische CVD-Verfahren beschreibt die Metallabscheidung mittels metallorganischer Verbindungen.

Die bei den obengenannten Prozessen eingesetzten Metallverbindungen unterteilen sich in Metallalkyle [z. B.  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{Gd}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ], Metallcarbonyle [z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ;  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ], Metallchelate und Metall- $\eta$ -Komplexe.

10 Nach den genannten Verfahren werden mit Hilfe von Plasmen aus organisch ungesättigten Verbindungen und den in der Gasphase flüchtigen metallorganischen Verbindungen zunächst Plasmapolymere gebildet, die je nach Ausgangsprodukt und atmosphärischen Bedingungen im weiteren Reaktionsverlauf metallische Abscheidungen liefern.

Voraussetzung für die Anwendung nach den bekannten Verfahren ist jedoch eine ausreichende Flüchtigkeit und Thermostabilität der metallorganischen Verbindung. Ein weiterer Nachteil beim Einsatz derartiger Verbindungen ist das extrem kritische Handling. Aufgrund der leichten Entzündlichkeit und der hohen Toxizität sind extreme Sicherheitsbedingungen zu berücksichtigen. Weiter sind die erzielbaren Abscheideraten der Metallschicht nur schwierig steuerbar und entsprechend den Versuchsbedingungen ausgesprochen spezifisch.

Aufgabenstellung war daher für uns die Entwicklung eines universellen Verfahrens, welches die genannten Nachteile nicht mehr besitzt. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren erlaubt die nachfolgend beschriebene Methode die Anwendung flüchtiger und nichtflüchtiger metallorganischer Verbindungen. Das Verfahren ermöglicht ferner den Einsatz preiswerter technischer Metallverbindungen, die in einem plasma- und laserunabhängigen, externen Arbeitsprozeß erzeugt werden. Prinzipiell können alle metallorganischen Verbindungen angewandt werden, die eine Me—C- bzw. Me—O-Bindung vorweisen, besonders folgende:

25 Metallcarboxilate:  
z. B. Cu-abietat, Zn-benzoat, Cu-naphthenat, V-hexanat, Bi-oktoat, Pb-nonat, Ce-dekanat, Cr-oleat, Fe-tallat, Co-oxalat, Mn-linoleat, Zn-acrylat, Ni-stearat  
Metallsäureester:  
z. B. Propyltitanat, Butylpolytitanat, Tianacetat, Äthylglykoltitanat, Zirkoniumbutylat, Triäthanolaminzirkonat  
30 Metallalkoholate:  
z. B. Mg-propylat, Al-butylat, Ba-phenolat  
Metallchelate:  
z. B. Pd-acetylacetonat, Au-acetylacetonat  
35 Metallalkyle/aryle (polymer):  
z. B. Methylpolysiloxan, Phenylpolysiloxan  
Metall- $\eta$ -Komplexe:  
z. B. Ferrocen, Äthylferrocen, Chromocen, 2,2-Bis-(äthylferrocenyl)propan

40 Die durch Photonenstrahlung spaltbaren organischen Metallverbindungen können sowohl als einheitlich definierte Verbindung als auch kombiniert mit organischen verträglichen Polymerbindemitteln, wie sie aus der Lackindustrie bekannt sind, zum Einsatz gelangen. Bei Anwendung mehrerer Verbindungs- und Metallgemische resultieren nach der Laserbehandlung Metall-Legierungen unterschiedlichster Zusammensetzung.

Die metallorganischen Schichten können je nach resultierender Molmasse in Lösemittel lösliche oder mehrdimensional vernetzte Körper von großer chemischer/mechanischer Widerstandsfestigkeit sein.

45 Als Substratuntergrund, auf dem das Metall aus der metallorganischen Verbindung abgeschieden werden soll, eignen sich alle durch die entsprechend angewandte Laserstrahlung nicht veränderbaren Werkstoffe, wie z. B. Metall, Keramik, Glas, Kunststoff usw.

Die metallorganischen Verbindungen können mit allen üblichen, definierte Schichtstärken erlaubenden Auftragsverfahren appliziert werden, wie z. B. alle Zerstäubungs-, Gieß-, Tauch-, Walz- und Druckverfahren. Der Vorteil der jeweiligen Applizierungsverfahren ist der Auftrag über weite Schichtstärkenbereiche, wobei zwischen  $\mu$  und mm gearbeitet werden kann.

Die angefertigten metallorganischen Schichten trocknen physikalisch oder chemisch vernetzend. Strahlenhärtende Wärmeverfahren forcieren die Aushärtung.

55 Voraussetzung für die Möglichkeit der Metallbildung durch Photonenstrahlung ist, daß das Laserlicht in Wechselwirkung mit der metallorganischen Beschichtung tritt. Um eine optimale Anpassung zu erreichen, werden Laser verschiedener Wellenlänge eingesetzt.

Je nach den "Laserbedingungen" und der gewählten Arbeitsatmosphäre tritt bei der Aufspaltung der metallorganischen Filme neben einer Serie von Zersetzungs- und Verbrennungsprodukten auch elementarer Kohlenstoff auf, der sich in die wachsende Metallschicht einlagern kann.

60 Eine weitere Eigenschaft ist, daß in sauerstoffhaltiger Atmosphäre die Oxidation unedler Metalle zum Oxid fortschreitet oder Einschlüsse vorliegen.

Reine Metalle resultieren am ehesten aus Edelmetallverbindungen. Dies trifft insbesondere auf die gleichzeitige Anwendung von Edelgasatmosphäre zu.

65 Die Auswahl der richtigen atmosphärischen Bedingungen besitzt daher eine entscheidende Bedeutung.

Die durch Laserstrahlung erzeugten Metalle können mit entsprechenden anorganischen/organischen Materialien zur Isolation nachbehandelt werden.

## Versuchsbeispiele 1—4

- Versuch 1  
beinhaltet die Kombination Metallocarboxylat (Fe-oktoat)/Metallsäureester (Ti-butylat)/Metallalkoholat (Al-butylat) 5
- Versuch 2  
beinhaltet die Kombination Metallocarboxylat (Cu-oktoat)/Metallsäureester (Ti-butylat)/Metallalkoholat (Al-butylat)
- Versuch 3  
beinhaltet die Kombination Metallocarboxylat (Cu-dekanat)/Metallalkoholat (Al-butylat) 10
- Versuch 4  
beinhaltet die Kombination Metallocarboxylat (Cu-naphthenol)/Metallsäureester (Zr-butylat)
- Versuch 5  
beinhaltet die Kombination Metallocarboxylat (Cu-oktoat)/Metallsäureester (Ti-butylat)/Metall- $\eta$ -Komplex (Äthylferrocen) 15

## Rezepturen

	1	2	3	4	5	
Al-butylat	113	126	169			
Ti-butylat	155	173			195	
Zr-butylat 80%				271		25
Fe-oktoat/7,5% Fe	340					
Cu-oktoat/8% Cu		411			475	
Cu-dekanat/8% Cu			552			
Cu-naphthenol/8% Cu				455		
Acetylaceton			83	68	50	30
Leinölfettsäure	259	290	196	206	180	
Z-Äthylhexansäure	133					
Äthylferrocen					100	
	1000	1000	1000	1000		35
Nach der Laserbestrahlung resultierende	18,2% Al 37,3% Ti	17,3% Al 35,3% Ti	26,7% Al 73,3% Cu	59,1% Zr 40,9% Cu	22,5% Fe 37,3% Cu	
Metallzusammensetzung	44,5% Fe	47,4% Cu			40,2% Ti	40

Entsprechend den obengenannten Herstellungsvorschriften werden die metallorganischen Verbindungen präpariert. Es resultieren stabile flüssige Medien. Diese werden in definierter Schichtstärke (z. B. 100- $\mu$ -Naßfilm) auf Glasplatten appliziert. Nach Trocknung über Nacht oder 15 Minuten wärmegeforciert bei 95°C werden die Targetmaterialien mit dem Nd-YAG-Laser, Fa. Optronic, Typ 815, laserbestrahlt. Die Laserbehandlung wurde im Fokus durchgeführt. Je nach angelegten Laserbearbeitungsparametern, die sich wie folgt zusammensetzen, 45

— Bearbeitungsgeschwindigkeit, Laserstrom, Pulsfrequenz und Pulslänge,

können unterschiedliche Spurtiefen und -breiten erzielt werden. Ebenso läßt sich die Laserbehandlung im cw-Betrieb, d. h. unter kontinuierlicher Strahleneinwirkung, durchführen und gezielte Metallabscheidungen erzeugen. 50

Es resultieren durch die Laserbelichtung elektrische Leiterbahnen. Der elektrische Widerstand bei Anlegen einer Gleichspannung von ca. 1,5 Volt beträgt größenordnungsmäßig einige Hundert Ohm. 55

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von Metallen aus metallorganischen Verbindungen mit Hilfe von Photonenstrahlung, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung ein Metallocarboxylat, Metallsäureester, Metallalkoholat, Metallchelate, Metallalkyl(-Polymer), Metall- $\eta$ -Komplex ist. 60
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß obengenannte metallorganische Verbindungen kombiniert werden können.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1—2, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganischen Verbindungen mit den üblichen Applizierungsmethoden prozeßextern aufgetragen werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß als Substratuntergründe Keramik, Glas, Metall, Kunststoffe angewandt werden. 65
5. Verfahren gemäß Anspruch 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß Photonenstrahlung hoher Energiedichte angewandt wird.

# DE 39 22 233 A1

6. Verfahren gemäß Anspruch 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß als Photonenstrahlung Laserlicht benutzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß Vakuum/Normalatmosphäre, Stickstoff-/Sauerstoff-/Edelgasatmosphäre angewandt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Photonenstrahlung, elektrisch leitende Schichten resultieren, die für Leiterbahnen/Platten genutzt werden können.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65